Über einige Phenanthrenderivate.

Über das Caroten.

INAUGURAL-DISSERTATION
VERFASST UND DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
VORGELEGT
AM 27. JULI 1904
VON

RICHARD SCHMITT
AUS KASSEL.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG
C. J. BECKER's UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI
1904.

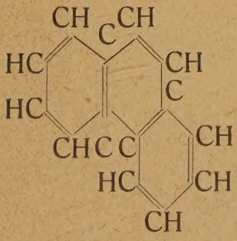
Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. *L. Medicus* im technologischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Diesem meinem hochverehrten Lehrer spreche ich für die Bemühungen und Ratschläge bei der Ausführung derselben, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus.

Über einige Phenanthrenderivate.

Das Studium der Phenanthrenderivate hat erhöhte Bedeutung, seitdem bekannt ist, dass das Phenanthren derjenige Kohlenwasserstoff ist, welcher den so wichtigen Opiumalkaloiden, dem Morfin, Codein und Thebain zugrunde liegt. Es ergibt sich dies aus der Bildung von Phenanthren bei der Destillation der oben genannten Alkaloide mit Zinkstaub und ferner aus der Art ihrer Spaltung durch Salzsäure oder Essigsäureanhydrid, wobei neben einem stickstoffhaltigen basischen Teile Phenanthrole, phenolartige Derivate des Phenanthrens oder deren Methylester erhalten werden.
Die Formel für das Phenanthren ist:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CH \\ \;| \qquad\;\; \| \\ C_6H_4-CH \end{array} \quad \text{oder}$$



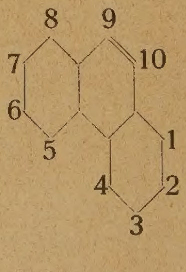
entstanden durch Zusammenwachsen dreier Benzolringe, welche in der Weise erfolgt ist, dass der dritte Ring sich an zwei dem ersten Benzolringe näher gelagerte Kohlenstoffatome anschliesst. Diese Formel lässt das Phenanthren als Diphenylderivat auffassen und

in der Tat kann das Phenanthren leicht in Diphenylderivate übergeführt werden. Der Zusammenhang des Phenanthrens mit Diphenyl lässt sich sowohl aus den Synthesen als auch aus den Abbauprodukten des ersteren nachweisen. Der Mittelring des Phenanthrens ist nicht als Benzolring anzusehen. Die zwei unmittelbar zu Diphenyl vereinigte Ringe sind durch zwei in Ortho-Stellung zur Diphenylbindung stehende Kohlenstoffatome mit der Gruppe

$$\begin{array}{l} —CH \\ \;\;\;\| \\ —CH \end{array}$$

einer „Brücke“ verbunden. Mittelgruppe und Brücke zeigen vielfach z. B. gegen Halogene und gegen Oxydationsmittel weniger aromatischen Charakter als vielmehr die Eigenschaften von zwischen Phenylgruppen stehenden einfachen Kohlenstoffradikalen von Äthern resp. Äthylen. Die sogenannte Brücke des Phenanthrens ist also durch Reagentien leichter angreifbar als der übrige Tell des Moleküls, und diese Brücke lässt sich leicht aufspalten, wobei Diphenylderivatc gebildet werden.

Bezüglich der Nummerierug der mit Wasserstoff beladenen Kohlenstoffatome pflegt man allgemein folgendermassen vorzugehen. Man beginnt nach der Brücke der Reihe nach wie folgt:



Diese Stellen gruppieren sich in zwei Klassen:

1. Diejenigen der Brücke 9 und 10.
2. Diejenigen des Diphenylkernes 1 bis 8.

Die Stellen 9 und 10 haben bei Monosubstitutionen gleichen Wert. Die Zahl 10 ist der Zahl 9 vorzuziehen, sie hebt sich als zweistelliger Repräsentant der Brücke von den einstelligen des Diphenylkernes ab. Gleichen Wert bei nur einer Vertretung besitzen ferner 1 und 8, 2 und 7, 3 und 6, 4 und 5, so dass es fünf monosubstituirte Isomere gibt: 1, 2, 3, 4 und 10-Isomere.

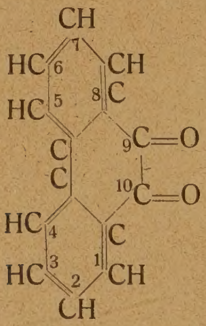
Die Anzahl der Isomeren beläuft sich bei den

Disubstitutionen mit gleichen Substituenten auf	25
Trisubstitutionen	60
Petra- „	109
Penta- „	126
Hexa- „	109
Hepta- „	60
Orto- „	25
Nono- „	5
Deka- „	1

I.

Ueber das Mono-Hydrazon des Phenanthrenchinons respective das Benzol-azo-Phenanthron und deren Reduktion zu -9-amino-10-oxy-Phenanthren.

Durch Oxydation des Phenanthrens mit Chromsäure erhäit man ein Diketon, das 9-10 Diketo-Phenanthrenchinon. Orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkte 205. Die Konstitution desselben ist folgende:



Bringt man in eine alkoholische Lösung (*Zinke*[1]) nahm Eisessig) von Phenanthrenchinon die berechnete Menge von salzsaurem Phenylhydrazin, so bindet sich das erstere mit dem Hydrazin unter Wasseraustritt und zwar bildet sich nur, wie die Analyse bewies, eine Mono-Verbindung.

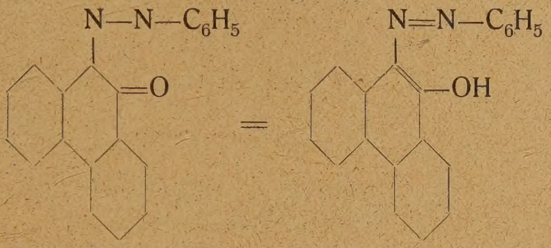
$$C_{14}H_8O_2 + C_6H_5N_2H_3 = C_{14}H_8OC_6H_5N_2H + H_2O.$$

Die entstandene Verbindung ist identisch mit dem Benzol-azo-Phenanthron, welches *Frey*[2]) erhielt, als er Phenanthren in alkalischer Lösung mit einer Lösung von Diazobenzolchlorid zusammenbrachte. Das Reak-

[1]) Zinke, Ber. XVI. p. 1564.

[2]) Frey, Inaug.-Diss. Zürich 1900 p. 58.

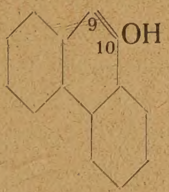
tionsprodukt entstand hier unter Austritt von Salzsäure. Die Konstitution der beiden Verbindungen ist folgende:



Phenanthrenchinonhydrazon. Benzolazophenanthron.

Beide krystallisieren in dunkelroten Blättchen vom Schmelzpunkte 162/3°, und lösen sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit derselben rotvioletten Farbe auf.

Aus der Gleichheit dieser beiden Verbindungen und der Bildung nur eines Mono-Derivates bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenanthrenchinon lässt sich schliessen, dass die Formel des Phenanthrenchinonhydrazon sich in die des Benzolazophenanthron umlagert. Reduziert man diese Körper in alkoholischer Lösung mit genügender alkoholischer Zinnchlorürlösung, so wird Anilin abgespalten und es bildet sich 9 Amino-10-Oxyphenanthren von der Konstitution:



Hier ist zu bemerken, dass die Reduktion des Mono-Hydrazons des Phenanthrenchinons, wie ich später in den Berichten ersah, durch *Vahlen* und *Pschorr* überholt worden ist.

Experimenteller Teil.

Reinstes Phenanthren, 50 g, wurden in 300 g Eisessig unter Erwärmen in Lösung gebracht und dann eine heisse Lösung von Chromsäure in Essigsäure beigegeben. Nach vollendeter Reaktion wurde noch einige Zeit gekocht, dann die meiste Essigsäure abdestilliert und der Rückstand mit Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde in Natriumsulfit gelöst, die Lösung filtriert und im Filtrat das Chinon mittels Salzsäure in Freiheit gesetzt. Hierauf wurde dasselbe zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkte 205°.

Zur Darstellung des Hydrazons wurden 5 g Phenanthrenchinon in viel Alkohol gelöst, der kochenden Lösung die berechnete Menge salzsauren Phenylhydrazins, ebenfalls in Alkohol gelöst, zugegeben. Sofort schlug die gelbe Lösung des Chinons in rot über und bei langsamen Erkalten schied sich das Hydrazon in schönen glänzenden, roten Blättchen ab. Dasselbe wurde nach dem Absaugen auf dem Vakuumtrichter einmal aus viel Alkohol umkrystallisiert und dann auf Ton im Schwefelsäureexsikkator getrocknet. Der Schmelzpunkt des Präparates war 164°.

Das Benzol-azo-Phenanthron wurde nach *Frey* (l. c.) folgendermassen dargestellt: 4 g Phenanthren wurden in 15 g 50% Kalilauge, welche mit 60 g Wasser ver-

dünnt war, aufgelöst und unter Eiskühlung dazu eine Lösung von Diabenzolchlorid gegeben. Es fiel ein roter Niederschlag aus, derselbe wurde auf Ton getrocknet und dann aus Eisessig umkrystallisiert. Dunkelrote Blättchen vom Schmelzpunkte 163,5°.

Sowohl vom Hydrazon als auch vom Benzolazophenanthron wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht.

Phenanthrenchinonhydrazon.

203 mg Substanz ergaben	16,55 ccm N
Temp. 17°; Ba. 715 entsprechend	9,37 % N
berechnet für $C_{20}H_{14}N_2O$	9,38 % N

Benzolazophenanthron.

201 mg Substanz ergaben	15,5 ccm N
Temp. 16° Ba. 762 entsprechend	9,04 % N
berechnet für $C_{14}H_8OHN_2C_6H_5$	9,38 % N

Reduktion der beiden Körper.

Je 10 Gramm der beiden Körper wurden für sich in genügenden Mengen Alkohol gelöst und dann in der Siedehitze am Rückflusskühler mit mehr als der berechneten Menge Zinnchlorür, welche in konzentrierter Salzsäure gelöst war, reduziert. Nach längerem Erhitzen trat Entfärbung ein und es trat voluminöse Ausscheidung des in feinen Nadeln krystallisierenden salzsauren Aminophenanthren ein. Von jetzt aber wurde, da das Reaktionsprodukt Neigung zeigte, schon durch Luftsauerstoff sich zu zersetzen, mit Kohlensäureatmosphäre gearbeitet. Die Körper wurden an der Pumpe abgesaugt, wiederholt mit Alkohol ausgewaschen, mit Äther nachgespült, auf Ton getrocknet und dann unter Kohlensäure in Glasröhren eingeschmolzen.

Bei Schmelzpunktversuchen zeigten beide Reduktionskörper das gleiche Verhalten, sie färbten sich über 100⁰ dunkel und zersetzten sich bei höherer Temperatur.

Die freie Base der nach ihrem gleichmässigen Verhalten anscheinend identischen Körper wurde folgendermassen erhalten: Die salzsauren Salze wurden in luftfreiem Wasser suspendiert, mit Äther überschichtet und dann Ammoniak zugeleitet — sämtliche Operationen wurden im Scheidetrichter ausgeführt; — wurde sodann geschüttelt, so ging die freie Base in den Äther über. Das ätherische Filtrat wurde im Kohlensäurestrom zu Trockne verdunstet, worauf die freie Base in gelben Nadeln zurückblieb. Schmelzpunkt undeutlich; über 150^0.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Base des reduzierten Monohydrazons:

$C_{14}H_{11}ON$.

0,1737 g Substanz: 0,5312 CO_2; 0,0847 H_2O
Berechnet C: 80,38 H: 5,26
Gefunden C: 80,32 H: 5,29
Gef. N 6,47 Ber. 6,69.

Base des reduzierten Benzol-azo-phenanthron:

$C_{14}H_{11}ON$.

0,2316 g Substauz: 0,708 CO_2; 0,1128 H_2O
Berechnet: C: 80,38; H: 5,26
Gefunden: C: 80,2 ; H: 5,32
Gef. N: 6,51 Ber. 6,69.

II.

Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Phenanthren.

Einleitender Teil.

Das Element Schwefel zeigt gegenüber organischen Verbindungen ein gleichartiges Verhalten wie Halogene. Diese Reaktionsfähigkeit des so leicht zugänglichen Schwefels blieb bis zum Jahre 1870 ziemlich verkannt. Es war sogar die Ansicht vorherrschend, dass derselbe sich durch eine besondere Harmlosigkeit organischen Verbindungen gegenüber auszeichne. In der Literatur findet sich eine Anleitung von *Reinsch* [1]) zur Darstellung von Schwefelwasserstoff. *Reinsch* lässt in einem Entwickelungskolben Schwefel und Rindertalg schmelzen, eine Operation welche reichlich Schwefelwasserstoff produziert, der sich durch Schwärzung von Bleipapier und besonders auch durch den Geruch sehr leicht zu erkennen giebt. *V. Merz* und *W. Weith* [2]) versuchten Benzol zu schwefeln, indem sie dasselbe durch siedenden Schwefel jagten. Es machte sich Schwefelwasserstoff bemerkbar, doch lieferte die Reaktion ein Öl von merkaptanartigem Geruch als Destillat, welches in nicht genügender Menge erhalten werden konnte. Auch viele andere organische Körper werden durch Schwefel angegriffen, z. B. Acetanilid, Glyzerin, Naphtalin etc., sowie auch Phenanthren. Die Wechselwirkung zwischen Schwefel und Phenanthren, welche dieser Arbeit zu Grunde liegt, wird später in extenso erörtert werden.

---

[1]) Journ. p. Chem. Jg. 1838 p. 142.

[2]) Ber. IV. p. 394.

Den ersten sicher konstatierten Fall einer direkten Schwefelung organischer Substanzen bilden das Thioanilin und das Thiotoluidin.

V. Meyer und *F. Sandmayer*[1]) erhielten als sie Äthylen durch siedenden Schwefel jagten, neben reichlich Kohle, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff kleine Mengen eines Öles, welches in allen Reaktionen mit dem Thiophen völlige Übereinstimmung zeigte.

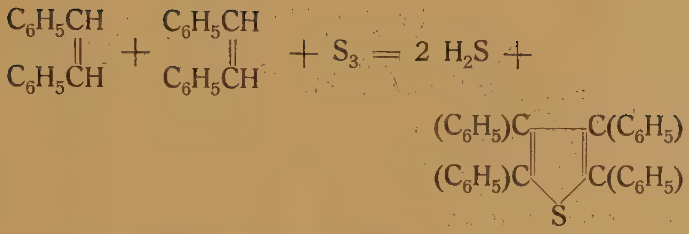
Das Verhalten des Schwefels gegen Phenylessigsäure und Desoxybenzoin studirte *Ziegler*[2]). Beim Erhitzen vom Phenylessigsäure mit Schwefel im Ölbade auf höhere Temperatur resultierte neben Kohlensäure und Schwefelwasserstoff eine dickflüssige, schmierige Masse als Reaktionsprodukt, aus welcher durch Lösen in Benzol und wiederholte Fällung der Benzollösung mit Alkohol weisse mikrokrystallinische Nadeln erhalten wurden. Die Analyse liess dieselben als Tetraphenylthiophen erkennen.

Das von *Ziegler* entdeckte Tetraphenylthiophen ist identisch mit dem vorher schon längst bekannten Thionessal, welches *v. Forst*[3]) bereits im Jahre 1875 bei der Destillation von phenylessigsaurem Baryum und Schwefel neben Tolallylsulfür $C_{28}H_{20}S_2$ erhielt.

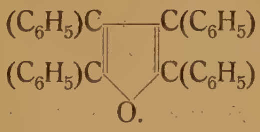
Thionessal stellten *E. Baumann* und *M. Klett*[4]) dar, indem sie Stilben mit Schwefel in einem Kolben im Ölbade 14 Stunden auf 250° erhitzten. Die Reaktion verläuft in folgender Weise:

---

[1]) Ber. XVI. 4. p. 2176.
[2]) Ber. XXXIII, 2, p. 2473.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 178. p. 370.
[4]) Ber. XXIV. 1. p. 3307.



Die Ausbeute an Thionessal war eine gute. Neben demselben erhielten sie noch einen, in Alkohol schwerer als Thionessal löslichen Körper in geringer Menge, dessen Schwefelgehalt 4,47 % betrug, während das Thionessal einen solchen von 8,24 % enthielt. Dass Thionessal als Tetraphenylthiophen anzusehen ist, dafür gaben auch die Untersuchungen von *Japp* und *Klingemann*[1]) Anhaltspunkte; diese Chemiker fanden, dass die dem Thionessal entsprechende Sauerstoffverbindung, das Lepiden, nichts anderes als Tetraphenylfurfuran ist.



Interessant ist die Wahrnehmung, dass Thionessal, ein Thiophenderivat, schon Jahrzehnte lang bekannt war, bevor die Stammsubstanz, das Thiophen entdeckt wurde.

Ein weiteres Thiophenderivat stellten *E. Baumann* und *E. Fromm*[2]) dar, als sie Schwefel auf p. Dimethoxystilben bei 230° so lange einwirken liessen, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich. Die Reaktion ist folgende:

---

[1]) Ber. XXI. 2932; XXII, 2880.
[2]) Ber. XXVIII 1, 890.

$$2\,[C_6H_4(OCH_3).CH : CH.C_6H_4(OCH_3)] + 3\,S =$$

p. Dimethoxystilben

$$= C_4[C_6H_4(OCH_3)]^4S + 2\,H_2S.$$

p. Tetramethoxythionessal.

Diese Reaktionsfähigkeit des p. Dimethoxystilben mit Schwefel veranlasste genannte Forscher auch andere Körper, welche die Gruppe CH : CH enthalten, in gleicher Richtung zu prüfen. Sie fanden, dass viele solcher ungesättigter Verbindungen beim Erhitzen mit Schwefel sehr leicht reagieren, während gesättigte Kohlenwasserstoffe und davon abgeleitete Verbindungen selbst bei sehr hohen Temperaturen der Einwirkung des Schwefels gar nicht oder nur sehr schwer zugänglich sind. Zimmsäure, Styrol, Eugenol, Ölsäure entwickeln beim Erhitzen mit Schwefel Ströme von Schwefelwasserstoff. Aus Zimmtsäure und Styrol entstehen dabei ganz glatt Thiophenderivate.

Alle diese Arbeiten haben das Ergebnis, dass der Schwefel substituierend in die Verbindung eintritt.

Br. Radziszewski studierte das Verhalten des Schwefels gegen Dibenzyl. Als er 30 g reines Dibenzyl mit 15 g Schwefel einer Destillation unterwarf, entwickelten sich Ströme von Schwefelwasserstoff und das erhaltene Destillat wurde sofort fest. Nach mehrmaligem Krystallisieren aus Alkohol und endlich aus Äther erhielt er klinorhombische Krystalle, die bei 120⁰ schmolzen und in alkoholischer Lösung eine Bromverbindung $C_{14}H_{12}Br_2$ vom Schmelzpunkte 233⁰ lieferten und daher unzweifelhaft als Stilben erkannt werden mussten. Die Einwirkung von Schwefel auf Dibenzyl erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5 + S = H_2S + C_6H_5CH = CHC_6H_5.$$

Hier wirkte also der Schwefel blos wasserstoffentziehend ohne in die Verbindung einzutreten.

Ein anderer Fall, bei welchem der Schwefel nicht substituierend in den Komplex des Moleküls eintritt, sondern die Wasserstoffatome einfach wegsulfidiert, während die Kohlenwasserstoffreste dabei zu einem kohlenstoffreicherem Komplexe zusammentreten, findet sich bei der Synthese des Tetraphenyläthylens von *J. H. Ziegler.* Als er Diphenylmethan mit Schwefel im Ölbade auf eine Temperatur von 240—250° erhitzte, entwichen beträchtliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Aus dem Reaktionsprodukte erhielt nach dem Reinigen und mehrmaligen Umkrystallisieren aus organischen Lösungsmitteln *Ziegler* schneeweisse Nadeln, die bei 221° schmelzen, vollkommen schwefelfrei sind und sich in Äther nur wenig lösen, reichlich dagegen in warmem Benzol und Schwefelkohlenstoff. Diese Eigenschaften, sowie die Analyse liessen den Körper als das bereits auf verschiedenen Wegen dargestellte Tetraphenyläthylen erkennen.

$$(C_6H_5)_2C = C(C_6H_5)_2.$$

W. Kelbe[2]) berichtet über einen aus dem Harzöl durch Erhitzen desselben mit Schwefel entstehenden Kohlenwasserstoff, der in schönen, weissen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiert, die bei 95° schmelzen. Es scheint, dass alle Terpene die obige Reaktion gemeinsam haben. Wenigstens entwickeln z. B. Pfeffermünz- und Terpentinöl mit Schwefel erhitzt, ebenfalls Schwefelwasserstoff, indem sich sehr hochsiedende, aber nicht krystallisierende Verbindungen bilden. Der Geruch des Pfeffermünz- resp. Terpentinöls verschwindet dabei mehr und mehr.

---

[1]) Ber. XI, 2, 2174.

Nach *Paul Curie*[1]) entsteht auch durch Erhitzen von Kolophonium mit Schwefel unter Schwefelwasserstoffentwickelung ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{10}$, den er Kolophthalin nennt. Derselbe scheint indes von dem aus Harzöl erhaltenen verschieden zu sein.

Wie Schwefel allein, so reagieren auch seine Halogenverbindungen auf organische Verbindungen unter Bildung von Thioprodukten.

Eigene Versuche.

Lässt man Schwefel auf Phenanthren einwirken, so beginnt bei ungefähr 200° die Entwickelung von Schwefelwasserstoff, wird jetzt die Temperatur gesteigert, so erhält man einen regelmässigen starken Strom von Schwefelwasserstoff, der sich schon durch seinen zu bekannten Geruch deutlich zu erkennen giebt. Die Gasentwickelung hält lange an. Bei zu hoher Temperatur und zu langer Dauer der Operation tritt vollständige Verkohlung des organischen Körpers ein. Lässt man jedoch die Temperatur 250° nicht überschreiten, und bricht die Reaktion nach einiger Zeit ab, so gelingt es, aus dem Rückstande durch Operationen, wie solche im experimentellen Teile näher beschrieben, einige neue Körper zu fassen, Ich erhielt einen hochmolekularen wasserstoffärmeren Kohlenwassesstoff von der Zusammensetzung.

$$C_{28}H_{16},$$

sowie zwei braungefärbte Schwefelsubstitutionsprodrukte von der empirischen Formel:

$$C_{28}H_{16}S \text{ und } C_{28}H_{16}S_2.$$

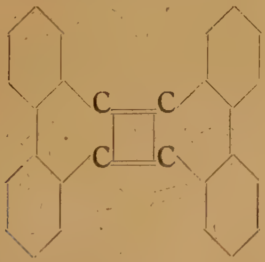
[1]) Jahresbericht von Staedel 1874.

Ausserdem erhielt ich einmal einen in wunderschönen langen, gelblichen Nadeln krystallisierenden Körper vom Schmelzpunkte 75⁰, dessen Menge zu quantitativen Analysen nicht hinreichte; ein qualitativer Versuch ergab die Anwesenheit von Schwefel; auch lässt er sich leicht zu Chinon oxydieren. Seine Konstitution dürfte vielleicht in einer der deiden Formeln zum Ausdruck kommen:

$C_{14}H_8S$

$C_{14}H_8S_2$

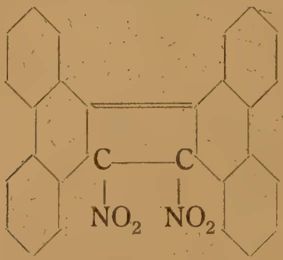
Dem Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{28}H_{16}$ gebe ich folgende Konstitution:



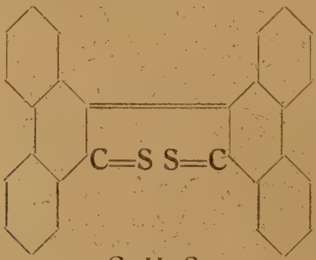
Dieser Körper, welchen ich auch, wie später berichtet wird, durch Einwirkung von Bleioxyd auf Phenanthren erhalten habe, setzt sich also aus 2-Phenanthrenmolekülen zusammen, denen unter Aufspaltung der Brückenbindung der Brückenwasserstoff durch Schwefel entzogen ist.

Verbindungen, welche aus zwei Phenanthrenkernen bestehen, deren Brückenkohlenstoffatome unter Lösung

der Brückenbindung derart miteinander verknüpft sind, dass sie einen Kohlenstoffring bilden, existieren schon mehrere, z. B. das Dinitrobisphenanthran von *J. Schmidt:*

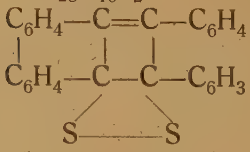


Die beiden Thioverbindungen $C_{28}H_{16}S_2$ und $C_{28}H_{16}S$ erhalten die Formeln:

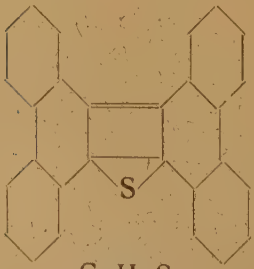


$C_{28}H_{16}S_2$

oder



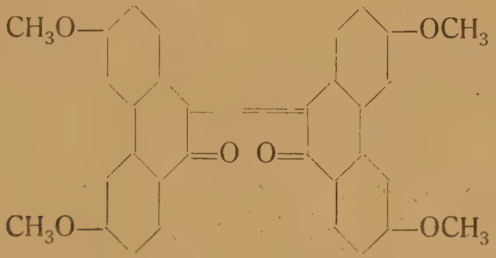
und



$C_{28}H_{16}S.$

Verbindungen, die analog dem Körper $C_{28}H_{16}S_2$ konstituiert sind und nur an Stelle des Schwefels Sauerstoff besitzen, existieren mehrere. Ich will hier nur eine erwähnen:

Wack[1]) erhielt bei der Oxydation des p. Phenanthrol Methyläther mit Chromsäure und Eisessig nur geringe Mengen p. Methylphenanthrolchinon, der Hauptsache entstand ein dunkelbrauner Körper, das Dimethoxydiketodiphenanthryl.



Heil[2]) hat mehrere Diphenanthrene solcher Zusammensetzung erhalten.

Hier muss ich bemerken, dass die Erhaltung von Diphenanthrenen durch Erhitzen von Phenanthren mit Schwefel äusserst einfach zu sein scheint. Dem ist aber nicht so; denn die Ausbeute an den drei Körpern und besonders an dem Kohlenwasserstoff steht in gar keinem Verhältnisse zu dem angewandten Phenanthren.

Auffallend ist es, dass immer, wenn man auch Tage lang z. B. im Bombenrohr erhitzt, sich grosse Mengen unveränderten Phenanthrens finden. Es scheinen sich also Prozesse abzuspielen, welche eine Rückbildung desselben veranlassen.

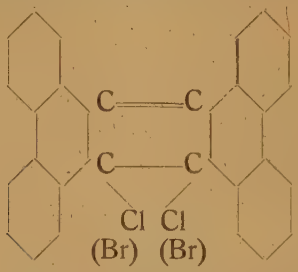
Da bekanntlich *C. Graebe* und *B. von Mautz*[3]) zu Dibiphenylenäthen gelangten, als sie Chlor und Brom

[1]) Inaugural.-Diss. Zürich 1890.

[2]) Inaug.-Diss. Zürich.

[3]) Graebe und Mantz, Lieb. Ann. 290, 238.

bei hoher Temperatur auf Fluoeren einwirken liessen, so leitete ich auch Chlor und Brom in Phenauthren, das auf 250⁰ erhitzt war, ein. Unter grossen Verlusten an Kohlenwasserstoff erhielt auch ich hier den bei 244⁰ schmelzenden Körper neben andern komplexen Chlor beziehungsweise Brom haltigen Verbindungen von brauner Farbe, welchen in Analogie mit den sauerstoff- und schwefelhaltigen Diphenanthrenen die Konstitutionen:



zu kommen, zumal auf diese Formel die Halogenbestimmung genau passt.

Experimenteller Teil.

100 Gramm reinstes Phenanthren vom Schmelzpunkte 99° wurden mit dem halben Gewichte gewöhnlicher Schwefelblumen gemischt in einen Rundkolben umgefüllt und dann im Ölbade erhitzt. Bei 190° begann die Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Die Temperatur wurde auf 250° getrieben, wobei die Reaktion stärker wurde. Nach zehnstündiger Dauer der Operation wurde der Versuch abgebrochen. Nach dem Erkalten wurde die pechartig schwarze Masse, welche aus dem Kolben nur durch Zerstörung des letzteren entfernt werden konnte, eine Zeitlang im Eisschrank aufbewahrt, um ihr eine harte Konsistenz zu geben; sodann wurde die Substanz in einem Mörser feingepulvert. Das Pulver wurde einige Zeit mit den nötigen Mengen Äther digeriert, wodurch grosse Mengen unveränderten (oder wieder gebildeten) Phenanthres in Lösung gingen. Es blieb ein dunkler Rückstand, welcher während 25 Stunden am Rückflusskühler mit 5 Litern Alkohol gekocht wurde, hiebei ging der schwefelfreie Körper nebst noch vorhandenen Spuren Phenanthren sowie unverbrauchter Schwefel in den Alkohol ein. Der Alkohol wurde zum grössten Teile abdestilliert und zum Rückstande einige Stangen Kali gegeben und gekocht, um den freien Schwefel zu binden. Es wurde

wieder mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt und dann die Flüssigkeit in warmes Wasser gegossen. Das Unlösliche wurde auf einem Büchners'schen Trichter gesammelt und nacheinander mit heissem Wasser, Alkohol und Äther (letzteres um die letzten Spuren unveränderten Phenanthrens zu entfernen) ausgewaschen. Die so gereinigte Masse wurde in Eisessig gelöst und mit Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrate scheiden sich beim Erkalten prachtvolle, lange, weisse Nadeln aus, die schwefelfrei waren.

Schmelzpunkt (glatt) Normal Thermometer 244°.

Wie schon bemerkt, löste sich nur ein Teil der Reaktionsmasse in überschüssigem siedenden Alkohol, der nach verschiedenen angegebenen Methoden sich als schwefelfreier Körper erwies. Das alkoholische Filtrat hinterliess eine pechartige Masse, welche beim Behandeln mit siedendem Benzol grösstenteils in Lösung ging. Ein Versuch, aus der dunkelgefärbten Benzollösung durch Einengen Krystalle zu erhalten, schlug fehl, es schied sich nur ein schwarzer amorpher Körper aus. Da derselbe noch mit beigemischtem Schwefel verunreinigt sein konnte, wurde er während eiuiger Stunden mit siedender alkoholischer Kalilauge behandelt Die siedende Flüssigkeit wurde in warmes Wasser gegeben, vom Rückstand abfiltriert, und derselbe mit warmem Wasser und dann Alkohol gut ausgewaschen. Das so gereinigte Produkt wurde in siedendem Benzol gelöst und die Lösung mit Alkohol gefällt, wobei ein braungefärbter Körper erhalten wurde, der wenig Neigung zur Krystallbildung zeigte, derselbe liess sich noch in einen, in kaltem Benzol sehr leicht löslichen, und in einen in warmem Benzol löslichen Teil zerlegen; beide Substanzen bilden braune Pulver und sind schwefelhaltig. Der leicht lösliche ist $C_{28}H_{16}S$, der andere $C_{28}H_{16}S_2$.

I. Tetraphenylendiäthylen.

$$C_{28}H_{16} = \begin{array}{l} C_6H_4-C=C-C_6H_4 \\ \ | \qquad\quad | \quad\ \ | \qquad\ | \\ C_6H_4-C=C-C_6H_4. \end{array}$$

Der weisse Körper, der zuerst durch Extraktion der Schmelze mit Alkohol und nach dem Behandeln mit alkoholischem Kali durch Umkrystallisieren aus viel siedendem Eisessig in schönen, grossen Nadeln erhalten wurde und schwefelfrei ist, ist identisch mit einem Körper, den ich, wie ich schon bemerkt und später in extenso ausführen werde, durch Einwirkung von Bleioxyd auf Phenanthren bei hoher Temperatur erhalten habe. Er ist aus zwei Molekülen Phenanthren durch Kondensation unter Wasserstoffabspaltung entstanden; man kann ihn auch mit dem Stilben in Beziehung bringen, indem man sich zwei Moleküle Stilben unter Wasserstoffaustritt sowohl in der Äthylen- als auch in den Phenylgruppen kondensiert denkt:

$$2\ \ C_6H_5.CH=CH.C_6H_5 \ (\text{Stilben} = \begin{array}{l} C_6H_4C=C\ C_6H_4 \\ \ | \qquad | \quad\ | \quad\ | \\ C_6H_4C=C\ C_6H_4 \end{array}$$

der Körper löst sich sehr schwer in Alkohol, Äther und Eisessig, leichter in Essigäther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sein Schmelzpunkt ist, wie schon erwähnt, bei 244°. Brom in Schwefelkohlenstoff wirkt substituierend, in kalter Schwefelsäure ist derselbe unlöslich, Chromsäure in Eisessig wirkt sehr energisch, so dass es, wenn die Reaktion durch Wärme unterstützt wird, zur völligen Verbrennung, das heisst zur Oxydation zu CO_2 und H_2O kommt.

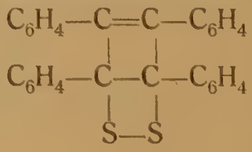
Die Analyse lieferte folgende Resultate:

Gefunden:		Berechnet:
C = 95,19;	95,23%	C = 95,45
H = 4,67;	4,61 „	H = 4,55.

Die Molekülengrösse nach der Siedepunktserhöhung im Beckmann'schen Siedeapparat unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel ergab folgende Zahlen:

Gefunden:	Berechnet:
342; 364.	352.

II. Dithioketon des Diphenanthrens.

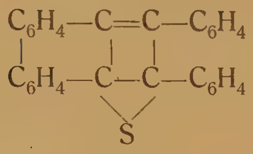
$C_{28}H_{16}S_2$ oder 

Wie angegeben, erhielt ich beim Schmelzen von Phenanthren mit Schwefel noch zwei schwefelhaltige Körper, deren einer obiger Zusammensetzung entspricht. Derselbe ist unlöslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in kaltem, leicht in siedendem Benzol; der Körper zeigt sehr geringes Krystallisationsbestreben. Ein scharfer Schmelzpunkt lässt sich nicht fixieren, indem beim Schmelzen bei ungefähr 170° unter Zersetzung Aufblähung erfolgt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden:		Berechnet:
C = 80,43;	80,58%	C = 80,76%
H = 3,92;	4,03 „	H = 3,86
S = 15,52;	15,59 „	S = 15,48.

III. Monothiobisphenanthren.



Es ist der in kaltem Benzol leicht lösliche, braune amorphe Körper, derselbe ist isomer mit Tetraphenylenthiophen, welches ich bei der Einwirkung von Schwefel auf Phenanthren bis jetzt noch nicht erhalten konnte. Da dem Isomeren Thiophen-Eigenschaften abgehen, so dürfte ihm vorhergegangene Formel eigen sein. Auch er schmilzt unter Zersetzung bei höherer Temperatur.

Die Substanz wurde mit Bleichromat oxydiert, der Schwefelgehalt nach *Carius* bestimmt.

Gefunden:		Berechnet:
C = 87,17;	87,12	C = 87,50 %
H = 4,67;	4,39	H = 4,42
S = 8,45;	8,23	S = 8,38.

III.

Ueber die Einwirkung von Bleioxyd auf Phenanthren.

Die Einwirkung starker Hitze auf organische Körper besonders der aromatischen Gruppe ist schon vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen und hat zu interressanten Resultaten geführt. Doch sind diese Reaktionen meistens komplizierter Natur, weil bei derjenigen Temperatur, wo überhaupt Einwirkung stattfindet, ein Teil der Substanz einer zu weitgehenden Zersetzung unterliegt. Die primäre Wirkung der Hitze auf aromatische Kohlenwasserstoffe besteht in den meisten Fällen in einer Kondensation unter Wasserstoffabspaltung. Aus dem Benzol entsteht auf diese Weise Diphenyl und Diphenylbenzol, aus dem Dibenzyl Stilben und Phenanthren, aus dem Benzyltoluol Anthracen.

Leichter und bei niedrigerer Temperatur verlaufen diese Reaktionen, wenn man Bleioxyd, das als oxydierendes Mittel die frei werdenden Wasserstoffatome bindet, zum Zwecke der Kondensation verwendet, welches dabei natürlich zum Teil zu Blei reduziert wird.

Leitet man Acenaphten über erhitztes Bleioxyd so entsteht dabei Acenaphtylen.

$$C_{10}H_6\begin{array}{l}\diagup CH_2\\ \quad|\\ \diagdown CH_2\end{array} = C_{10}H_6\begin{array}{l}\diagup CH\\ \quad\|\\ \diagdown CH\end{array} - H_2$$

Dibenzyl der gleichen Operation ausgesetzt liefert nach *Behr* Stilben.

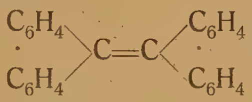
$$C_6H_5CH_2—CH_2C_6H_5 = C_6H_5CH{=}CHC_6H_5—H_2.$$

Aus O-Benzyltoluol $C_6H_5.CH_2C_6H_4.CH_3$ entsteht nach dem genannten Chemiker auf die Weise Anthracen.

In allen diesen Fällen findet die Reaktion in einem Molekül statt. Hingegen werde ich jetzt einige Beispiele bringen, wo zwei Moleküle sich unter Wasserstoffaustritt zu einer neuen Verbindung kondensieren. Bekannt ist die Bildung von Diphenyl aus Benzol und Stilben aus Toluol.

C. Graebe[1]) und *H. Stindt* erhitzten Fluoren mit Bleioxyd, wobei sie zwei neue Kohlenwasserstoffe erhielten, das

Dibiphenylenäthen



und das Dibiphenylenäthan

und zwar bildet sich zuerst der letztere und durch weitere Oxydation dcr erstere Kohlenwasserstoff.

Als ich Phenanthren mit Bleioxyd im Bombenrohr auf ca. 300⁰ während 12 Stunden erhitzte, konnte ich aus der Reaktionsmasse durch Behandeln mit Äther, in welchem unverändertes Phenanthren leicht löslich ist, dieses von dem Kondensationsprodukte (fast unlöslich in Äther) trennen. Das Kondensationsprodukt wurde

[1]) Ann. Chem. 291,1.

dann durch Benzol in Lösung gebracht und nach Verjagen des letzteren mit Kohle und Eisessig gekocht.

Wurde dann filtriert, so schieden sich beim Erkalten prachtvolle, lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 244°.

Resultat der Analyse:

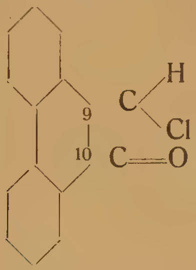
Gefunden:	Berechnet:
C = 95,07	C = 95,45 %
H = 4,76	H = 4,55 „.

Der Körper ist also, da er gleichen Schmelzpunkt und gleiche prozentische Zusammensetzung mit dem aus Phenanthren durch Erhitzen mit Schwefel erhaltenen zeigt, mit demselben identisch.

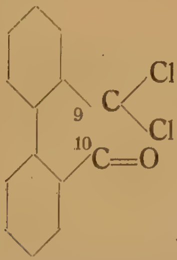
IV.

Einwirkung von Chromylchlorid auf Phenanthren.

Chlorderivate des Phenanthrenchinons sind bis jetzt drei bekannt. Ein Di-Wasserstoffsubstitutionsprodukt und zwei Mono-Sauerstoffsubstitutionsprodukte. Ersteres erhielten *Thilden* und *Förster*[1]) als sie Phenanthren in Chloroform gelöst mit Nitrosylchlorid zusammenbrachten. Sie erhielten ein Dichlorphenanthrenchinon, welches in gelben Nadeln krystallisierte und den Schmelzpunkt 209° zeigte. Die Monosauerstoffsubstitutionsprodukte stellten *Lachonicz* und *Schultz*[2]) dar und zwar ein Monochlorphenchlorprodukt von der Formel:



Gelbliche Prismen vom Schmelzpunkte 123°
aus Dichlorphenanthren durch Behandeln mit Eisenfeile und Essigsäure; und ein Monosauerstoffdichlorprodukt von der Konstitution:



Rhombische Prismen
vom Schmelzpunkt 165°

[1]) W. Thilden und M. Forster Soc. 65, 327.
[2]) Lachonicz, I pr. [1] **28**, 169, 171 und Schultz A. **196**, 10.

indem sie Phenanthrenchinon in Benzol gelöst mit Phosphorpentachlorid reagieren liessen.

Ich liess Chromoxychlorid auf Phenanthren einwirken und man sollte erwarten, dass sich nach folgender Gleichung glatt ein Dichlorphenanthrenchinon bilde.

$$4\ CrO_2Cl_2 + C_{14}H_{10} = C_{14}H_6Cl_2O_2 + 2\ Cr_2O_3 + 4\ HCl + Cl_2$$

Statt dessen entstand der Hauptsache nach reines Phenanthrenchinon, während nur in geringen Mengen ein Dichlorphenanthrenchinon vom Schmelzpunkte 212^0 erhalten, das mit dem Substitutionsprodukt von *Thilden* identisch zu sein scheint.

Experimentelles.

3,4 Gramm Phenanthren wurden in 20 ccm Eisessig suspendiert nnd dann 12,5 Chromoxychlorid (in 50 ccm Eisessig) mittels Scheidetrichter unter fortwährendem Umschütteln zugetröpfelt. Nach erfolgter Reaktion wurde mit Wasser versetzt, der Niederschlag mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, in dem das Chlorprodukt schwerer löslich ist als reines Chinon, konnten beide getrennt werden. Es wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt:

Gefunden: 25,27 Berechnet: 25,63 %.

V.

Ueber das -3-Bromphenanthren und dessen Chinon.

In den Annalen der Chemie und Pharmazie Band 210 beschreibt *Kolbe* eine Methode, durch welche man in den Stand gesetzt ist, die Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Bromide überzuführen.

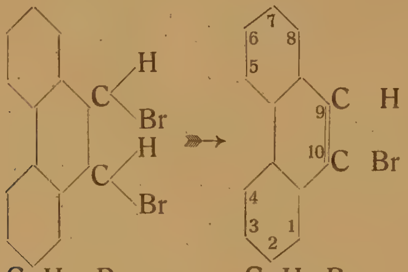
Die Reaktion verläuft so, wie die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure durch Brom und Wasser. Wie hier aus der schwefligen Säure Bromwasserstoff und Schwefelsäure, so entstehen bei der Einwirkung von Brom und Wasser bei geeigneter Temperatur auf Sulfosäuren, die man ja als substituierte schweflige Säure auffassen kann, ebenfalls Schwefelsäure, Bromwasserstoff und ein substituierter Bromwasserstoff, das heisst ein Bromid des betreffenden Kohlenwasserstoffes. Ich möchte die Reaktionsvorgänge hier formulieren:

$$SO_2 + \begin{matrix} OH \\ + \\ \boxed{H \quad Br} \end{matrix} \quad \begin{matrix} \boxed{Br \quad H} \\ \\ OH \end{matrix} = H_2SO_4 + 2\ HBr.$$

$$SO_2 \quad \begin{matrix} OH \\ + \\ \boxed{Cn\ Hm\ Br} \end{matrix} \quad \begin{matrix} \boxed{Br \quad H} \\ + \\ OH. \end{matrix} = H_2SO_4 + HBr + \underline{CnHmBr.}$$

Führt man in Phenanthren einen Substituenten ein, so sind fünf Isomeriemöglichkeiten gegeben. Von den fünf Monobromsubstitutionsprodukten ist bis jetzt erst eines bekannt, und zwar das 10-Monobromphenanthren.

Hayduck[2]) erhielt dasselbe aus dem Phenanthrendibromid, als er letzteres mit Wasser erhitzte.



$C_{14}H_{10}Br_2$. $C_{14}H_9Br$.

10-Monobromphenanthren krystallisiert in dünnen Prismen vom Schmelzpunkte 63⁰. Dass das Brom in 10 (oder 9—, beide sind gleichwertig bezüglich von Substitution) an Stelle von Wasserstoff getreten ist, bewies zuerst *Anschütz*[2]). Alle in der Brücke substituierten Phenanthrenderivate werden bei der Einwirkung von Chromsäure in Eisessiglösung unter Eliminierung des Substituenten zu Phenanthrenchinon oxydiert. *Anschütz* oxydierte das Hayduck'sche Bromphenanthren; Brom wurde hinausgeworfen, während sich das bekannte Phenanthrenchinon vom Schmelzpunkte 205⁰ bildete. Hierdurch ist der Konstitutionsbeweis sowohl des Additionskörpers, als auch des aus demselben entstehenden Monobromphenanthrens gegeben.

Um die oben beschriebene Kolbe'sche Reaktion anwenden zu können, musste ich mir zunächst die 3-Phenanthrenmonosulfosäure darstellen. Lässt man Schwefelsäure auf Phenanthren einwirken, so entstehen hauptsächlich zwei Mono-Sulfosäuren, die 10- und die 3-Monosulfosäure, sowie etwas 2-Monosulfosäure und

---

[1]) Hayduck A. **167**, 180.
[2]) Anschütz Ber. XI; 1217.

Disulfosäuren. Durch genaue Einhaltung einer bestimmten Temperatur bei der Sulfierung hat man es in der Hand, entweder Brücken- oder Kernsulfosäure zu erhalten. Sulfuriert man bei 95—100°, so erhält man meistens die-10-Mono-Phenanthrensulfosäure, steigert man die Temperatur auf 120—130°, so wird beim höheren Erhitzen die Sulfogruppe abgespalten, und sie wandert dann in den Diphenylkern hinüber und man erhält hauptsächlich 3-Mono-Phenanthrensulfosäure. Ein Analogen findet sich beim Naphtalin: Die α-Naphtalinsulfosäure lagert sich beim Erhitzen auf 180° nahezu vollständig in β-Naphtalinsulfosäure um.

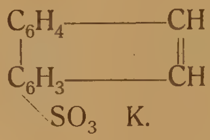
Darstellung von 3-Monosulfosaurem Kalium.

100 Gramm reinstes Phenanthren wurden in einem Rundkolben mit 120 Gramm konzentrierter Schwefelsäure 5 Stunden unter wiederholtem Umschütteln im Ölbade bei einer Temperatur von 125° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde heiss in einen Liter warmen Wassers gegeben und mit Baryumkarbonat neutralisiert. Nachdem dieser Punkt erreicht war, wurde noch mit einem Liter Wasser verdünnt und die ganze Masse gekocht. Nach Absetzenlassen des Baryumniederschlages wurde die heisse Flüssigkeit an der Pumpe filtriert. Der Rückstand wurde noch einmal mit einem Liter Wasser gekocht und die vorige Operation wiederholt. Die Filtrate wurden vereinigt, etwas eingedampft und dann das Baryum mit Schwefelsäure gefällt. Vom Baryumsulfat wurde an der Saugpumpe abfiltriert, das Sulfat mit Wasser ausgekocht und ebenfalls filtriert, die Filtrate eingeengt und dann nach *Kunz*[1]) zu der kochenden Sulfosäurelösung sofort Kalilauge zugegeben,

---

[1]) Kunz, Untersuchungen über Phenantren.

wobei die Lösung noch sauer blieb. Hierauf wurde eingedampft bis das Kaliumsalz sich abzuscheiden begann. Es wurde jetzt beiseite gestellt und beim Erkalten fiel das 3-Mono-Phenanthrensulfosaure Kalium in weissen Blättern aus. Dasselbe wurde aus Wasser umkrystallisiert.



Analyse:

Berechnet: C = 56,75 Gefunden: C = 56,49; 56,55%
H = 3,04 H = 3,62; 3,67.

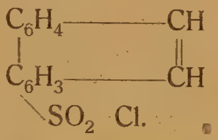
Darstellung von 3-Phenanthrensulfochlorid.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Kaliumsalze der -3- und -10-Phenanthrensulfosäuren entstehen Sulfochloride, welche sich durch ihre Schmelzpunkte unterscheiden. 10 - Phenanthrensulfochlorid schmilzt bei 125,5°; während 3-Phenanthrensulfochlorid sich schon bei 108° verflüssigt.

Ich stellte das 3-Sulfochlorid deswegen dar, um zu sehen, ob mein Kaliumsalz frei von Isomeren sei.

2 Gramm 3-phenanthrensulfosaures Kalium wurde mit wenig Wasser befeuchtet und dann in einer Reibschale mit 6 gr Phosphorpentachlorid verrieben. Es trat heftige Reaktion ein, die Masse wurde flüssig, Salzsäure und Phosphoroxychlorid entwichen. Nachdem die Reaktionsmasse wieder erhärtet war, wurde sie mit Wasser erwärmt und nach dem Erkalten mit dem Niederschlag in einem Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Der gelb gefärbte Äther wurde von dem übrigen getrennt, getrocknet und filtriert. Dunstet man

den Äther ab, so hinterbleibt ein gelbes Öl, das bald erstarrt. Aus Eisessig umkrystallisiert erhielt ich das Sulfochlorid in feinen, gelben Nadeln. Schmelzpunkt scharf 108^0.



Schwefelbestimmung.

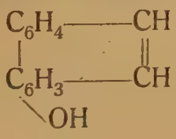
Berechnet: S = 11,53 % Gefunden: S = 11,42 %.

Darstellung von 3-Oxyphenanthren.

Zur weiteren Bestimmung der Reinheit des 3-phenanthrensulfosauren Kaliums wurde dessen Phenanthrol dargestellt.

Dasselbe entsteht aus 3-phenanthrensulfosaurem Kalium in der Kalischmelze. 20 gr Ätzkali wurden im Nickeltiegel geschmolzen und dann 6 gr des gepulverten Salzes unter Umrühren zugegeben. Es wurde solange erhitzt, bis eine klare Schmelze entstand. Das Reaktionsprodukt wurde mit kochendem Wasser behandelt, abfiltriert und das Filtrat mit Tierkohle gekocht. Es wurde an der Pumpe von der Kohle mittels Büchner'schen Trichters abgesaugt und das Phenanthrol mit Schwefelsäure daraus gefällt. Der Niederschlag wurde auf einem Trichter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen bis Chlorbaryum keine Fällung mehr zeigte. Das rohe Produkt wurde auf Ton getrocknet und aus Ligroin zweimal umkrystallisiert. So wurden weisse Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt 121^0.

10-Oxyphenanthren schmilzt bei 152^0.



Analyse:

Berechnet:	C = 86,59%	H = 5,15
Gefunden:	H = 86,4	C = 5,24.

Darstellung von 3-Bromphenanthren.

10 gr 3-monophenanthrensulfosaures Kalium wurden in kochendem Wasser gelöst, die Lösung auf 50° erkalten lassen und dann mit der nötigen Menge Brom, welches in Bromwasserstoff gelöst war, versetzt. Beim Umrühren mit einem Glasstabe begann das Brom allmählich zu verschwinden und es schied sich eine gelbe Masse ab. Durch Zusatz von etwas schwefliger Säure wurde das freie Brom entfernt und der Rückstand auf einem Filter gesammelt, sodann mit warmem Wasser ausgewaschen. Das rohe Bromphenanthren wurde in viel Alkohol gelöst und mit etwas Tierkohle behandelt. Jetzt wurde filtriert, der Alkohol abdestilliert und Rückstand in Äther gelöst. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung schied sich das Bromprodukt in wunderschönen, weissen, silberglänzenden Nädelchen ab. Schmelzpunkt 162° (Substanz wurde auf Schwefel geprüft negativ).

$$\begin{array}{l} C_6H_4\text{—}CH \\ \;| \qquad\;\; \| \\ C_6H_3\text{—}CH \\ \quad\diagdown Br. \end{array}$$

Analyse:

Berechnet: Br. = 31,12%	Gefunden: Br. = 31,346.

Darstellung von 3-Monobromphenanthrenchinon.

1 gr 3-Monobromphenanthren wurde in einem kleinen Erlenmeyerkolben in 5 gr Eisessig unter Erhitzen gelöst und der Lösung allmählich 1,5 gr Chromsäure, ebenfalls in Essigsäure gelöst, zugesetzt. Es

erfolgte unter heftiger Reaktion die Oxydation. Das Reaktionsprodukt wurde in viel Wasser gegeben und über Nacht stehen gelassen, wobei sich eine gelbe Masse ausgeschieden hatte. Diese wurde mit viel Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Es wurde filtriert, vom Filtrat der Alkohol abdestilliert und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert.

Zitronengelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 195°

$$\begin{array}{l} C_6H_4—C=O \\ \;|\qquad\quad | \\ C_6H_5—C=O \\ \;\;\diagdown Br. \end{array}$$

Analyse:

Gefunden: Br. = 27,43 % Berechnet: Br. = 27,68 %.

Versuch der Darstellung des Hydrazons des 3-Bromphenanthrenchinons.

Phenanthrenchinon reagiert bekanntlich mit Phenylhydrazin, indem unter Wasseraustritt sich Phenanthrenchinonhydrazon bildet

$$\begin{array}{ll} C_{14}H_8O_2 + H...NNHC_6H_5 = C_6H_4—C=N—NC_6H_5 & \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\;\; |\qquad\quad | & + H_2O. \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O_6H_4—C=O. & \end{array}$$

Analog sollte auch das 3-Bromphenanthrenchinon ein Hydrazon bilden.

0,5 gr 3-Bromphenanthrenchinon wurden in Alkohol gelöst und die berechnete Menge Phenylhydrazin zugegeben, sodann zum Kochen erhitzt. Während sich, falls man diese Reaktion mit einem Phenanthrenchinon vornimmt, sofort das Hydrazon in Gestalt grosser roter Blätter ausscheidet, konnte hier keine Hydrazonbildung konstatiert werden. Die Schwierigkeit der Darstellung ist hier auf die benachbarte Stellung des Brom zurück-

zuführen, wie auch *Frey* kein Hydrazon der 3-Phenanthrenchinonsulfosäure erhielt. Bekanntlich sind Chinone in der Regel nicht im stande Oxyme und Hydrazone zu bilden, wenn die Orthostellung besetzt ist.

Über 3-Monochlorphenanthren.

Wie Brom, so muss doch auch wohl Chlor in der Lage sein, die Sulfogruppe zu verdrängen. Es wurde folgender Versuch gemacht: 3 gr 3-phenanthrensulfosaures Kalium in Wasser gelöst, wurden in eine Druckflasche gegeben und dann unter Eiskühlung Chlor eingeleitet, bis sich ziemliche Mengen Chlorhydrat abgeschieden hatten. Die Flasche, gut verschlossen, wurde im Wasserbade mehrere Stunden auf 100^0 erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Flasche vorsichtig geöffnet. Es hatte sich am Grunde eine schmierige Masse ausgeschieden, welche sich in Wasser nicht löste, chlorhaltig und schwefelfrei war. Alle Versuche, sie krystallinisch zu erhalten, blieben erfolglos. Es scheint, das 3-Mono-chlorphenanthren zu sein. Krystallinische Monochlorsubstitutionsprodukte des Phenanthrens sind bis jetzt nicht bekannt. *Zetler*[1]) erhielt beim Einleiten von Chlor in eisessigsaure Lösung von Phenanthren ein monosubstituiertes Chlorphenanthren von öligem Aussehen, wobei er die Stellung der Substitution fragwürdig lässt, vielleicht ist es mit meinem identisch. Ich unterliess eine Clorbestimmung meines vermutlichen 3-Mono-Chlorphenanthren, da es nicht trocken zu bringen war, und so ein ungenaues Analysenresultat erwarten liess.

---

[1]) Zetler Ber. XI; 166.

Untersuchungen über das Caroten.

Das Caroten, der Farbstoff der kultivierten Wurzel der Mohrrübe Daucus Carota, einer Umbellifere, hat schon mehrfach die Aufmerksamkeit der Chemiker und insbesondere der Botaniker erweckt. Einem genaueren Studium wurde der Körper von *Husemann*[1]), *Zeise*[2]), *Arnaud*[3]), *Immendorf*[4]), sowie von dem Marburger Botaniker *Kohl*[5]) unterworfen.

„Caroten tritt nach *Kohl* in fast zahllosen und den verschiedenartigsten Fällen in der Pflanze auf. Er hält daher das Caroten für einen Pflanzenstoff von beinahe ubiquitärer Verbreitung, dem zweifellos eine Reihe vornehmer physiologischer Funktioуen anvertraut seien".

Das Caroten findet sich hauptsächlich in den Chloroplasten und den Chromoplasten. Die Chloroplasten oder Chlorophyllkörper haben eine farblose Grundsubstanz, welche aber zahlreiche gefärbte Tröpfchen führt, die als Grana bezeichnet werden. Sie bestehen aus einer ölartigen Substanz, welche einen grünen Farbstoff das Chlorophyll oder Chlorophyllgrün, einen gelben, das Xanthophyll und einen orangeroten,

---

1) Husemann Ann. Chem. Pharm. CXVII p. 200.

2) Zeise Ann. Chem. Pharm. B. LXII p. 380.

3) Amaud Compt. rend. 1886 I. p. 1119; 1887. I, p. 1293.

4) Immendorff Landwirtschaftl. Jahrbücher B. XVIII 1889, p. 507.

5) Kohl, Untersuchungen über das Carotin, Marburg 1902.

das Caroten, in Lösung hält. Die Färbung der Chromoplasten hält sich zwischen gelb und rot und rührt entweder von gelbem Xanthophyll oder von orangerotem Caroten her. Das Caroten neigt zum Auskrystallisieren und bedingt dadurch krystallähnliche Formen bei vielen Chromoplasten.

Als Reservestoff funktioniert das Caroten bei einer Anzahl von Pilzen und Algen, wie auch das Caroten der Mohrrübe als solcher aufzufassen ist.

Ich isolierte das Caroten aus den gelben Rüben, von welchen ein Zentner 2—3 gr liefert, und zwar auf folgende Weise.

Die durch Waschen mit Wasser von erdigen Anhängseln befreiten Wurzeln wurden mittelst einer Maschine geraspelt und diese Masse in einem grossen Blechtopfe längere Zeit mit Wasser gekocht und dann die wässrige Flüssigkeit mittelst einer Kelterpresse abgeführt. der Pressrückstand wurde zerzupft und mit genügenden Mengen kalten Alkohols gewaschen und vom Alkohol durch mehrmaliges Pressen möglichst befreit. Der auf solche Weise gereinigte Wurzelkuchen wurde gelockert und nach dem Trocknen an einem mässig warmen Orte grob gepulvert und dann mittelst Äther in einem besonders konstruierten Apparate, extrahiert. Der Apparat gestattet durch seinen sinnreichen Mechanismus das gesammte Caroten in möglichst wenig Lösungsmittel zu erhalten, erspart also die Operation des Abdestillierens des Äthers. Die abgelassene ätherische Carotenlösung wurde in ein Becherglas gegeben mit viel absolutem Alkohol gefällt. Unter Einleitung eines kräftigen Kohlensäurestromes wurde noch einige Stunden stehen gelassen, wobei noch der meiste Äther verdunstete. Das ausgeschiedene Caroten wurde auf einem Büchner'schen Trichter an der Pumpe abgesaugt, wobei

immer eine Kohlensäureatmosphäre dasselbe umgab. Das so erhaltene Caroten wurde in eine Stöpselflasche, in welcher sich Natriumäthylatlösung befand, gebracht und die Flasche, nachdem sie gut zugebunden war, auf eine durch Heissluftmotor getriebene Schüttelmaschine gegeben, welche zwölf Stunden lang in Tätigkeit belassen wurde. Durch Natriumäthylatlösung sollten noch etwaige fettige Verunreinigungen entfernt werden. Das so gereinigte Caroten wurde wieder bei Kohlensäureatmosphäre auf einem Trichter gesammelt und mit viel absolutem Alkohol nachgewaschen. Der so behandelte Körper wurde in möglichst wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und in ein Becherglas mit absolutem Alkohol filtriert. Hier schied sich nun das Caroten in prachtvollen, orangefarbenen Krystallen mit intensiv blauem Metallschimmer ab. Dieselben wurden abgesaugt, im Schwefelsäureexsikkator an der Pumpe scharf getrocknet und dann unter Kohlensäure in einem luftdicht schliessenden Glasgefäss aufbewahrt.

Der Schmelzpunkt meiner Krystalle war 174° N. Th. *Kohl* giebt als solchen 168—169, *Zeise* ebenfalls 168°, während *Immendorff* sich begnügt, dasselbe bei 160° schmelzen zu lassen.

Da der Schmelzpunkt des Carotens bei Aufnahme von Sauerstoff zu sinken beginnt, so dürfte mein Caroten wohl das reinste der bis jetzt dargestellten sein.

Das Resultat der Verbrennungsanalysen meines bei 174° schmelzenden Körpers ist folgendes:

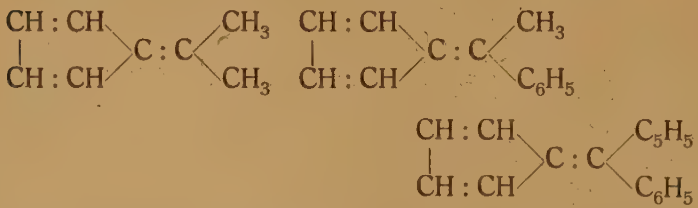
C	88,13	88,05
H	12,24	11,81
	100,37	99,86 %.

Diese Zahlen möchte ich im folgenden mit den von anderen Chemikern gefundenen vergleichen.

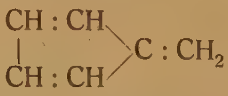
	Zeise	*Arnaud*	*Immendorff*	*Schmitt.*
C	88,23	88,5	87,83; 87,86	88,13; 88,05
H	11,77	10,7	12,01; 11,89	12,24; 11,81
	100,00	99,2	99,84; 99,75	100,37; 99,86 %.

Das Caroten ist also ein Kohlenwasserstoff und zwar ein gefärbter. Gefärbte Kohlenwasserstoffe sind heutzutage nichts seltenes.

Speziell *Johannes Thiele*[1]) hat, indem er Cyclopentadien sich unter dem Einflusse von Ätzkali oder Äthylat mit Aldehyden und Ketonen kondensieren liess, Kohlenwasserstoffe erhalten, welche intensiv orange bis blutrot gefärbt sind; so stellte er die Kondensationsprodukte mit Aceton, Acetophenon und Benzophenon dar:



und es liegen nach ihm in ihnen offenbar Repräsentanten einer ganzen Klasse von gefärbten Kohlenwasserstoffen vor, welche sich als Substitutionsprodukte eines Isomeren des Benzols

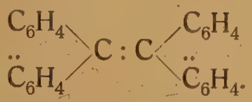


auffassen lassen, das er wegen der leuchtenden Farbe seiner Derivate als Fulven bezeichnet.

Einen roten Kohlenwasserstoff, der einen Kohlenstoff fünfring sogar zweimal enthält, haben de la *Harpe* und

[1]) Johannes Thiele, Ber. XXXIII 1, p. 666.

von *Dorb*[1]) sowie *Graebe*[2]) aus Fluoren dargestellt, das Dibiphenylenathen:



Kehren wir wieder zum Caroten zurück, so ist nach der Berechnung der Analysen seine elementare Zusammensetzung C_5H_8, es ist also zum wenigsten polymerisch mit Terpentinöl. *Arnaud* gab dem Caroten die Formel $C_{26}H_{38}$, auf Grund von Analysen eines beständigen Jodadditionsproduktes $C_{26}H_{38}J_2$. — Ich möchte hier einschalten, dass Caroten ein ungesättigter Kohlenwasserstoff ist und als solcher leicht Halogene und Sauerstoff addiert. — Auch ich stellte dieses Jodcaroten nach *Arnaud* dar und erhielt bei der Jodbestimmung

$$J = 42{,}17; \quad 42{,}23\,\%$$

Arnaud fand J = 41,1, während die Berechnung für $C_{26}H_{38}J_2$ J = 41,9 verlangt.

Der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{38}$ verlangt nach der Berechnung an

$$C = 89{,}14\,\% \qquad H = 10{,}86\,\%.$$

Die schon früher angegebenen Kohlenwasserstoffbestimmungen von *Zeise, Immendorff* und auch meine bleiben hinter dieser Berechnung alle ungefähr um ein Prozent an Kohlenstoff zurück, während der Wasserstoffgehalt zu hoch gefunden wurde. Ist $C_{26}H_{38}$ die Zusammensetzung des Carotens, so können die Analysenfehler nur durch rapide Aufnahme von Sauerstoff seitens des Kohlenwasserstoffes bedingt sein.

---

[1]) de la Harpe und von Dorp Ber. VIII, 1048.
[2]) Graebe Ann. d. Chemie 291,1.

Gebe ich dem Caroten die Formel $C_{25}H_{40}$, 88,23 11,76 so stimmen damit auch die Analysen genannter Chemiker überein und stelle ich für Jodcaroten die Zusammensetzung $C_{25}H_{40}J_2$ statt $C_{26}H_{38}J_2$ auf, so verlangt die Berechnung für J 42,76 %, was also einen Unterschied von 0,8 % gegen die *Arnaud* Formel bedingen würde. $C_{25}H_{40}$ verlangt:

C = 88,24 H = 11,76.

Es lässt sich also der Arnaud'schen Formel $C_{26}H_{38}$ leicht die Formulierung $C_{25}H_{40}$ gegenüberstellen.

Destillierte ich Caroten im Vacuum einer Wasserstrahlpumpe, so traten bei 240° Siedebewegungen ein und es gingen mehrere Tropfen eines gelben Liquidums über; nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer halbfesten Masse, welche einen Geruch kundgab, der sehr an den einiger ätherischer Öle von Umbelliferen erinnerte.

Caroten absorbiert an der Luft und besonders bei Erwärmung sehr leicht Sauerstoff. Dies ist ja ganz natürlich, der Kohlenwasserstoff addiert Chlor und Brom, ist also ein ungesättigter, welche bekanntlich Sauerstoff absorbieren. Nach den Untersuchungen *Max Weger*'s [1]) sind auch gesättigte Kohlenwasserstoffe der Autoxydation unterworfen. So untersuchte er das Verhalten von Cumol, Hydrinden und Tetrahydronaphtalin gegen Luftsauerstoff. Er liess sorgfältig gereinigte Proben dieser Kohlenwasserstoffe in Gläsern längere Zeit offen am Lichte stehen; sämmtliche zeigten stark saure Reaktion auf Lakmus und das spezifische Gewicht der Präparate war ausserordentlich gestiegen, um 6 bis 10 %. Die Verbrennungen der Körper ergaben folgenden Sauerstoffgehalt: Cumol 7,17 %; Hydrinden 9,68 % und

---

[1]) Max Weger, Ber. XXXVI. 2; p. 309.

Tetrahydronaphtalin 9,37 %. Die Autoxydation scheint also eine allgemeine Eigenschaft zu sein. *Weger* konnte in den vorliegenden Präparaten vorläufig nur Säuren nachweisen; Phenol- und Aldehydreaktion trat nicht ein, auch konnte er die Superoxydreaktion nach *Engler* nicht erhalten.

Kohl (loc. cog.) glaubt, „dass die leichte Oxydierbarkeit des Carotens für die Pflanze von grösster Bedeutung sei, dass sie ihr die Möglichkeit gebe, sich starke Oxydationsmittel zu verschaffen, welche bei den verschiedensten Verbrennungsprozessen innerhalb der Pflanze eine Rolle spielen. Die Oxydation des Carotens durch den atmosphärischen Sauerstoff gehört nach ihm unter die grosse Gruppe der sogenannten Autoxydationsprozesse, denen in letzter Zeit von Forschern eingehende Aufmerksamkeit geschenkt worden ist. Es bilden sich bei diesen merkwürdigen Prozessen neben den Oxyden oder Superoxyden des zu oxydierenden Körpers reichliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd oder von Ozon. *Kohl* sagt weiter: „Die leicht sich vollziehende Oxydation des Carotens ermöglicht die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes, und mit Hilfe dieses kräftigen Oxydationsmittels wird die Pflanze in die Lage versetzt, Oxydationswirkungen aller Art im Innern ihrer Zelien zu vollziehen. In diesem Sinne käme dem Caroten die Rolle eines Sauerstoffübertragers zu“. *C. Engler*[1]) hat die Autoxydationsvorgänge mit einigen der von *Thieie* entdeckten gefärbten Kohlenwasserstoffe, der Fulvene, näher studiert. Die Fulvene nehmen an der Luft rasch Sauerstoff auf und verharzen. Fulvene lassen bei der Autoxydation unter vorübergehender Bildung von Peroxyden den Sauerstoff sich zu je zwei Atomen anlagern, wobei dann die Hälfte dieses Sauerstoffes an dritte

---

[1]) C. Engler Ber. XXXIV, p. 2933.

Körper, die Acceptoren wieder abgegeben werden kann, oder die Abgabe ist eine solche, dass der Autoxydator selbst durch Umlagerung eine innere Oxydation erfährt. Dass das Caroten auch dergleichen Eigenschaften zeigt, dürfte einem Zweifel kaum unterliegen; da aber, um die Autoxydationsvorgänge und die Bildung von Peroxyden bei dem Kohlenwasserstoff näher zu studieren, grössere Mengen unbedingt erforderlich sind, so muss ich bis zur Erlangung genügender Quantitäten des kostbaren Materials die Sache einstweilen fallen lassen.

Die Neigung des Carotens leicht Sauerstoff aufzunehmen, liess viele Autoren zu der Auffassung kommen, in den Oxydationsprodukten desselben cholesterinartige Körper zu vermuten. An verschiedenen Stellen finden sich Angaben darüber, dass gebleichte Carotenkrystalle Cholesterinreaktion gezeigt hätten. (Näheres darüber bei *Kohl*, „Untersuchungen über das Carotin“ p. 25).

Dieser angebliche Zusammenhang des Carotens mit dem Cholesterin, veranlasste mich mit dem ersteren eine Oxydation vorzunehmen, welche *Otto Diels* und *Emil Alderhalden*[1]) mit dem Cholesterin ausführten.

Otto Diels und *Emil Abderhalden* oxydierten Cholesterin mit alkalischer Bromlösung. Dasselbe wurde von dem oben genannten Reagens leicht angegriffen und sie konnten aus dem Reaktionsgemisch eine Säure isolieren, welche im Gegensatz zu sämtlichen, bisher bekannten, aus dem Cholesterin erhaltenen Säuren prachtvoll krystallisiert, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist und sich durch ihren hohen Schmelzpunkt (290°) auszeichnet.

Ich liess Natriumhypobromit nach Vorschrift obiger Chemiker auf Caroten einwirken, konnte aber keine

[1]) Otto Diels und Emil Abderhalden; Ber. XXXVI p. 3177.

Spur ihrer Säure erhalten. Es war keine Spur von von Erwärmung der Reaktion zu bemerken, wie solche bei der Einwirkung von Natriumhypobromit auf Cholesterin deutlich zu beobachten. Caroten färbte sich prachtvoll blaugrün, welches wohl daher rühren mag, dass Caroten unterbromige Säure addierte. Ähnliche Reaktionen finden sich bei einigen Terpenen, welche auch mit NOCl und NOBr blaue krystallisierte Additionsprodukte liefern.

Was das Molekulargewicht des Carotens anbelangt, so hat *Kohl* (loc. cit.) 2 Bestimmungen desselben ausgeführt, welche ich hier anführe. Das Lösungsmittel war Benzol.

Er fand einmal 654,7, dann 1043. Seine erhaltenen Molekulargewichte sind Multipla desjenigen, welche sich aus der von *Arnaud* bezw. *Zeise (Schmitt)* für das Caroten aufgestellten Formel ergiebt.

$C_{26}H_{38} = 350 \qquad C_{25}H_{40} = 340$

Kohl schreibt das rasche Steigen des sich für das Molekulargewicht berechneten Wertes bei verhältnismässigen niedrigen Concentrationen auf starke Association des Carotens in der Benzollösung hin. Hier im technologischen Institute sollen sobald genügende Mengen reinen Carotens zur Verfügung stehen, Molekulargewichtsbestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln mit Ausschluss des Benzols gemacht werden.

Lebenslauf.

Ich Richard Schmitt bin geboren am 18. September 1874 zu Kassel als Sohn des verstorbenen Professors an der königl. Musikschule zu Würzburg. Emil Schmitt und dessen Ehefrau Paulina geborene Sodi. Meine Religion ist die römisch-katholische. Ich besuchte die Elementarschule zu Würzburg, dann frequentierte ich die Gymnasien zu Würzburg und Bamberg, welch' letzteres ich mit Primareife verliess, um mich der Pharmazie zu widmen. Nach Ablauf der Lehr- und Gehilfenzeit bezog ich im Sommersemester 1898 die Universität Würzburg, um Pharmazie und dann Chemie zu studiren. Ich absolvirte die pharmazeutische Approbationsprüfung, das chemische Verbandsexamen und die Staatsprüfung für Nahrungsmittelchemiker. Seit 1. Juni 1904 bin ich Assistent I. Ordnung an der königlichen Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel zu Würzburg.

Ich besuchte die Vorlesungen der Professoren: Hantzsch, Kraus, Medicus, Röntgen, Tafel; des Condres, Dieudonnè und Lehmann, und der Privatdozenten Ley und Reitzenstein

die Praktika der Professoren: Hantzsch, Kraus, Lehmann, Medicus, Röntgen und Wien.